

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06177423 A**

(43) Date of publication of application: **24 . 06 . 94**

(51) Int. Cl

H01L 33/00

(21) Application number: **05114541**

(22) Date of filing: **17 . 05 . 93**

(30) Priority: **07 . 07 . 92 JP 04204371**
06 . 10 . 92 JP 04293843

(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA SHUJI**
MUKAI TAKASHI

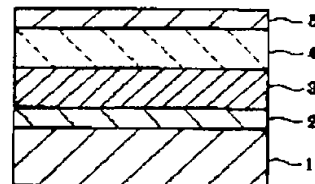
(54) BLUE LIGHT EMITTING ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a structure which enables high light emission output of a blue light emitting element wherein a gallium nitride compound semiconductor is used.

CONSTITUTION: This the device is a blue light emitting element of a double hetero-structure which is provided with a gallium nitride compound semiconductor wherein an n-type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 \leq a < 1$) layer 3, an n-type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0.5$) layer 4 and a p-type $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{In}_c\text{N}$ layer 5 are laminated one by one.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-177423

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl.⁵

H01L 33/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数5(全5頁)

(21)出願番号 特願平5-114541

(22)出願日 平成5年(1993)5月17日

(31)優先権主張番号 特願平4-204371

(32)優先日 平4(1992)7月7日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-293843

(32)優先日 平4(1992)10月6日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝志

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

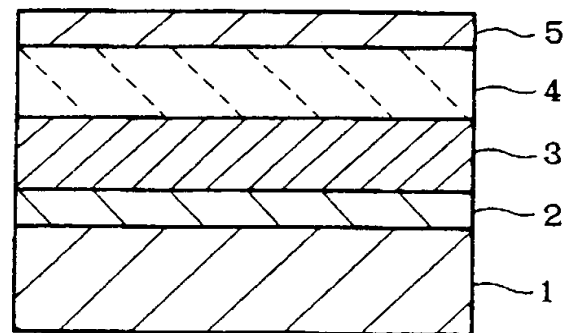
学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 青色発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とできる構造を提供する。

【構成】 n型 $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 \leq a < 1$) 層3と、n型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (但し、Xは $0 < X < 0.5$ の範囲である。) 層4と、p型 $\text{Ga}_{1-b}\text{Al}_b\text{N}$ ($0 \leq b < 1$) 層5とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備するダブルヘテロ構造の青色発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層と、 n 型 $In_xGa_{1-x}N$ (但し、 X は $0 < X < 0.5$ の範囲である。) 層と、 p 型 $Ga_{1-b}Al_bN$ ($0 \leq b < 1$) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする青色発光素子。

【請求項2】 前記 n 型 $In_xGa_{1-x}N$ 層は、 X 値の異なる多層膜よりなることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項3】 前記 n 型 $In_xGa_{1-x}N$ 層の膜厚は 10 Å 〜 $0.5 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項4】 前記 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ 層は、基板上に成長された $Ga_yAl_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) バッファ層の上に成長されていることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項5】 前記 p 型 $Ga_{1-b}Al_bN$ 層の膜厚は $0.05 \mu\text{m}$ 〜 $1.5 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される青色発光素子に係り、特に窒化ガリウム系化合物半導体を使用した青色発光素子の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオード等の発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウムガリウム ($InGaN$)、窒化ガリウムアルミニウム ($GaAlN$) 等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】 従来提案されている窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子として、図3に示す構造のものがよく知られている。これは、まず基板1上に、 AlN よりなるバッファ層2'、その上に n 型 GaN 層3、その上に p 型 GaN 層5とが順に積層された構造を有している。基板1には通常サファイアが用いられている。バッファ層2'は、特開昭63-188983号公報に記載されているように、 AlN を介することにより、その上に積層する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を良くする作用がある。 n 型 GaN 層には通常、 Si または Ge がドーピングされている。 p 型 GaN 層には通常、 Mg または Zn がドーピングされているが、結晶性が悪いので p 型とはならず高抵抗な i 型となっている。また、 i 型を低抵抗な p 型に変換する手段として、特開平2-42770号公報において、表面に電子線照射を行う技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、このようなホ

モ接合の発光素子は発光出力が低いため、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した発光素子を、好ましくはシングルヘテロ、さらに好ましくはダブルヘテロ構造とする必要がある。しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体においては、未だ p 型層を用いたダブルヘテロ構造の実用的な発光素子は報告されていない。

【0005】 従って本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とできる新規な構造を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 我々は、従来のホモ接合 GaN ではなく、新たに $InGaN$ 層を発光層とすることによりダブルヘテロ構造の青色発光素子の開発に成功した。即ち、本発明の青色発光素子は、 n 型 $Ga_{1-a}Al_aN$ ($0 \leq a < 1$) 層と、 n 型 $In_xGa_{1-x}N$ (但し、 X は $0 < X < 0.5$ の範囲である。) 層と、 p 型 $Ga_{1-b}Al_bN$ ($0 \leq b < 1$) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする。また、前記 n 型 $In_xGa_{1-x}N$ 層は、 X 値の異なる多層膜であってもよい。

【0007】 図1に本発明の青色発光素子の一構造を示す。1は基板、2は GaN よりなるバッファ層、3は n 型 GaN 層、4は n 型 $In_xGa_{1-x}N$ 層、5は p 型 GaN 層であり、これらが順に積層されたダブルヘテロ構造となっている。この構造の青色発光素子において、発光層は n 型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4であり、 n 型 GaN 層3と p 型 GaN 層5はクラッド層である。

【0008】 基板1はサファイア、 SiC 、 ZnO 等の材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられる。バッファ層2は $Ga_yAl_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) で形成することができ、通常 $0.002 \mu\text{m}$ 〜 $0.5 \mu\text{m}$ の厚さで形成する。好ましくは GaN で形成する方が、 AlN よりも結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層することができる。この GaN バッファ層の効果については我々が先に出願した特願平3-89840号において述べており、サファイア基板の場合、従来の AlN バッファ層よりも GaN よりなるバッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体が得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するバッファ層を、まずサファイア基板上に低温で成長させることにより、バッファ層の上の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0009】 n 型 GaN 層3は GaN の他にその Ga の一部を Al で置換した $GaAlN$ を使用することができる (即ち $Ga_{1-a}Al_aN$ 、 $0 \leq a < 1$)。またこれらの窒化ガリウム系化合物半導体はノンドープでも n 型とな

る性質があるが、例えばSi、Ge等のn型不純物をドーピングして好ましいn型としてもよい。

【0010】p型Ga_{1-b}Al_bN層5もGa_{1-b}Al_bNの他にそのGaの一部をAlで置換したGaAlNを使用することができる(即ちGa_{1-b}Al_bN、0≤b<1)。このp型Ga_{1-b}Al_bN層5は本発明の素子の構造においてはクラッド層として作用するものであり、Mg、Zn等のp型不純物をドーピングしながらGa_{1-b}Al_bN層を成長させた後、例えば我々が先に出願した特願平3-357046号に記載したように、400°C以上好ましくは600°C以上の温度でアニーリングを行うことにより低抵抗なp型とすることができる。その膜厚は、0.05μm~1.5μmの厚さで形成することが好ましい。0.05μmよりも薄いクラッド層として作用しにくく、また1.5μmよりも厚いと前記方法でp型化しにくい傾向にある。

【0011】n型In_xGa_{1-x}N層4は、例えば、有機金属気相成長法により、Ga、In等の原料ガスのガスのキャリアガスとして窒素を用い、原料ガス中のガリウムに対するインジウムのモル比を1より多くして、さらに成長温度を600°Cより高い温度として、n型不純物としてSi、またはGeをドーピングすることにより成長させることができる。SiまたはGeはIn_xGa_{1-x}N中に10¹⁶/cm³~10²²/cm³、好ましくは10¹⁸~10²⁰/cm³の量でドーピングすることにより発光出力が増大する。

【0012】さらに、前記n型In_xGa_{1-x}N層4のIn混晶比、即ちX値は0<X<0.5の範囲、好ましくは0.01<X<0.5の範囲に調整する必要がある。0より多くすることにより、In_xGa_{1-x}N層4が発光層として作用し、0.5以上になるとその発光色が黄色となるため、青色発光素子として使用し得るものではない。

【0013】また、図2に示すように、X値が0<X<0.5の範囲で、In_xGa_{1-x}N層4をX値の異なる多層膜としてもよい。多層膜とすることにより、このIn_xGa_{1-x}N層4が単一量子井戸構造、および多重量子井戸構造となるため、発光出力が格段に向上し、さらにレーザーダイオードにした場合では、しきい値電流を低下させることができる。

【0014】n型In_xGa_{1-x}N層4は10オングストローム~0.5μm、さらに好ましくは0.01μm~0.1μmの厚さで形成することが望ましい。また、多層膜とした場合においても、その総膜厚を前記範囲内に調整する方がよい。なぜなら、10オングストロームより薄いか、または0.5μmよりも厚いと十分な発光出力が得られないからである。これは、窒化ガリウム系化合物半導体にしか見られない傾向である。図4は、図1に示す構造の発光素子の発光層であるInGa_{1-x}N層4の混晶比をIn_{0.1}Ga_{0.9}Nとした場合、そのIn_{0.1}Ga_{0.9}N層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係

を示す図である。このように、本発明の青色発光素子において発光層の膜厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特にその膜厚が0.5μmを超えると急激に低下する傾向にある。従って、発光層の膜厚は90%以上の相対発光強度を有する10オングストローム~0.5μmの範囲が好ましい。なお、n型InGa_{1-x}N層4を多層膜とした場合においても、同様の結果が得られた。

【0015】

10 【作用】本発明の青色発光素子では、n型In_xGa_{1-x}N層を発光層としたダブルヘテロ構造としているため、従来のホモ接合Ga_{1-x}Nに比して、発光出力が格段に向上する。しかも、従来のホモ接合Ga_{1-x}Nではp型Ga_{1-x}N層が発光層であったが、本発明ではn型Ga_{1-x}Al_xN層と、p型Ga_{1-b}Al_bN層とがクラッド層、In_xGa_{1-x}N層が発光層として作用し、そのX値を0<X<0.5の範囲とすることにより、色純度が良く発光出力の高い青色発光素子とすることができる。

【0016】

20 【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の青色発光素子を製造する方法を述べる。

【0017】[実施例1] まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050°Cまで上昇させ、20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。

【0018】続いて、温度を510°Cまで下げ、反応ガスとしてアンモニア(NH₃) 4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を27×10⁻⁶モル/分、キャリアガスとして水素を2リットル/分で、基板表面に流しながら、1分間保持して、サファイア基板上にGa_{1-x}Nバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0019】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030°Cまで上昇させる。1030°Cになったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを54×10⁻⁶モル/分と、シランガスを2×10⁻⁹モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドーピングn型Ga_{1-x}N層を2μm成長させる。

40 【0020】n型Ga_{1-x}N層成長後、原料ガスを止め、温度を800°Cにして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、原料ガスとしてTMGを2×10⁻⁶モル/分と、TMI(トリメチルインジウム)を1×10⁻⁵モル/分、シランガスを2×10⁻⁹モル/分、アンモニアを4リットル/分で10分間流しながら、Siドーピングn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層を200オングストローム成長させる。

50 【0021】Siドーピングn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層成長後、原料ガスを止め、再び温度を1020°Cまで上昇させ、TMGを54×10⁻⁶モル/分、Cp2Mg(シク

ロペンタジエニルマグネシウム)を 3.6×10^{-6} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.8 μ m成長させる。

【0022】p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700°Cで20分間アニーリングを行い、最上層のp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層をさらに低抵抗化する。

【0023】以上のようにして得られたウエハのp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層、およびn型In_{0.14}Ga_{0.86}Nの一部をエッチングにより取り除き、n型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を露出させ、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層、およびn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層にオーミック電極を設け、500 μ m角のチップにカットした後、常法に従い、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120 μ Wであり、ピーク波長は400nmであった。

【0024】[実施例2] 実施例1において、Siドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層を成長させた後、続いてTMIの流量を 2×10^{-5} モル/分に変えて、その上にSiドープn型In_{0.25}Ga_{0.75}N層を50オングストローム成長させた。さらに、n型In_{0.25}Ga_{0.75}N層成長後、TMIの流量を 1×10^{-5} モル/分に変えて、SiドープIn_{0.14}Ga_{0.86}N層を200オングストローム成長させた。後は、実施例1と同様にして発光ダイオードとした。つまり、実施例1のSiドープn型In_xGa_{1-x}N層を、基板側から順に、In_{0.14}Ga_{0.86}N層200オングストローム、In_{0.25}Ga_{0.75}N層50オングストローム、In_{0.14}Ga_{0.86}N層200オングストロームの多層膜構造とした。この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて240 μ Wであり、ピーク波長は420nmであった。

【0025】[比較例] In_{0.14}Ga_{0.86}N層を成長させない他は実施例1と同様にして、ホモ接合Ga_{0.9}Al_{0.1}N発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は、20mAで50 μ Wであり、ピーク波長は430nmであった。

【0026】[実施例3] 実施例1のバッファ層を成長させる工程において、TMGの代わりにTMAガスを同量で流し、600°Cの温度で、サファイア基板上に、Al_{0.1}Nよりなるバッファ層を500オングストロームの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの出力は20mAで80 μ Wあり、従来のホモ接合発光ダイオードの出力に比べて約1.6倍であった。

【0027】[実施例4] 実施例2において、バッファ層を実施例3のごとくAl_{0.1}Nとする他は実施例2と同様にしてInGa_{0.9}Al_{0.1}Nの多層膜を有する発光ダイオードとした。この発光ダイオードも発光出力は20mAにおいて200 μ Wであり、ピーク波長420nmであった。

【0028】[実施例5] 実施例1において、バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030°Cまで上

昇させる。1030°Cになったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを 5.4×10^{-6} モル/分と、TMAを 6×10^{-6} モル/分と、シランガスを 2×10^{-9} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2 μ m成長させる。

【0029】次にこのSiドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の上に、実施例1と同様にしてSiドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層を200オングストローム成長させた後、原料ガスを止め、再び温度を1020°Cまで上昇させ、TMGを 5.4×10^{-6} モル/分と、TMAを 6×10^{-6} モル/分と、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を 3.6×10^{-6} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.8 μ m成長させる。

【0030】以上のようにして、基板の上に、Ga_{0.9}Al_{0.1}Nバッファ層と、Siドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層と、Siドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層と、Mgドープp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層とを順に積層したウエハを実施例1と同様にしてアニーリングした後、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120 μ Wであり、ピーク波長は400nmと実施例1と同一であった。

【0031】[実施例6] 実施例1のバッファ層を成長する際、510°Cにおいて、反応ガスとしてアンモニア(NH₃)4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を 2.7×10^{-6} モル/分と、TMAを 3×10^{-6} モル/分とを流し、サファイア基板上にGa_{0.9}Al_{0.1}Nバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0032】次にそのバッファ層の上に実施例5と同様にしてバッファ層と同一組成を有するSiドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を2 μ m成長させる。

【0033】次にSiドープn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の上に、実施例2と同様にして、Siドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層200オングストロームと、Siドープn型In_{0.25}Ga_{0.75}N層50オングストロームと、Siドープn型In_{0.14}Ga_{0.86}N層200オングストロームを順に積層し多層膜とする。

【0034】さらにその多層膜の上に実施例5と同様にしてp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を1 μ mの膜厚で成長させる他は、同様にして発光ダイオードとしたところ、この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて210 μ W、ピーク波長は420nmであった。

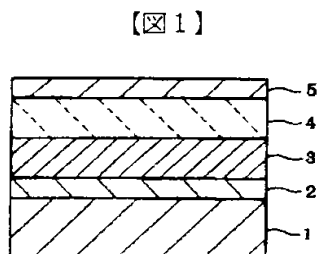
【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光素子は、その構造を窒化ガリウム系化合物半導体を利用したダブルヘテロ構造としているため、発光効率が高い青色発光デバイスを得ることができる。また、従来のホモ接合の発光素子は、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層のZn、Mg等によ

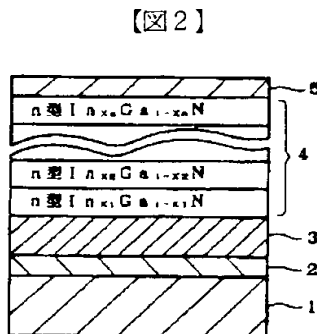
って作られる深い発光センターを介して発光するため、発光ピークの半値幅がおおよそ60nmぐらいあり、非常に広い。一方、本発明のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型InGa_xN層のバンド間発光を利用するので半値幅が非常に狭く、おおよそ25nmであり、ホモ接合の発光素子の半分以下である。このため非常に色純度がよい。さらに、本発明の青色発光素子は発光層であるIn_xGa_{1-x}NのInのモル比によって発光色を変えることができるため、p型Ga₂N層の不純物に左右されることがない。そのため信頼性にも優れた青色発光デバイスが得られる。また本発明の青色発光素子は青色レーザーダイオードにも適用できるため、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

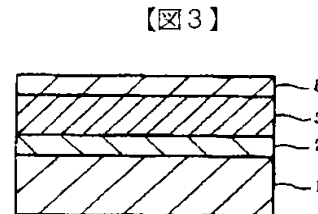
【図1】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。



【図1】

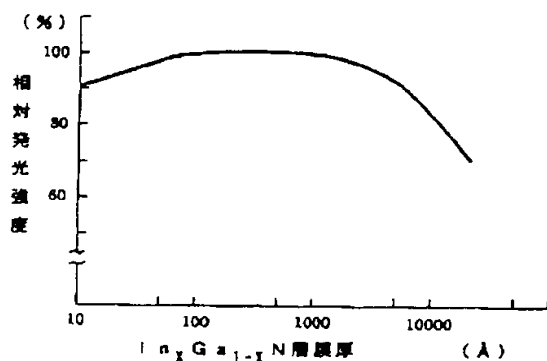


【図2】



【図3】

【図4】



面図。

【図2】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図3】 従来の青色発光素子の構造を示す模式断面図。

【図4】 本発明の一実施例に係る青色発光素子のIn_xGa_{1-x}N層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

【符号の説明】

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1 基板 | 2 GaNバ |
| 3 n型Ga ₂ N層 | 4 n型In _x Ga _{1-x} N層 |
| 5 p型Ga ₂ N層 | |